

Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

(Te₂)₂(I₂) – eine ungewöhnliche Intercalationsverbindung**

Von Rüdiger Kniep* und Heinz-Jürgen Beister

In einer Übersicht über Subhalogenide von Tellur^[1] wurde auf die Existenz einer metastabilen Verbindung Te₃I hingewiesen. Wir haben diese Phase erneut synthetisiert und ihre Kristallstruktur bestimmt. Es handelt sich um eine Verbindung mit ungewöhnlicher Schichtstruktur, die als Tellurintercalat mit Phasenbreite bezüglich des eingelagerten Iods zu beschreiben ist. Bei maximalem Iodgehalt entspricht die Zusammensetzung der Summenformel Te₂I^[2], bei minimalen Iodgehalt Te₂I_{0.42} (Probe ca. 30–50 Kriställchen; 10 mg).

Die schwarz-metallisch glänzenden und an Luft stabilen Kristalle von (Te₂)₂(I₂) 1 sind auf hydrothermalem Wege^[3] in konzentrierter HI zugänglich^[4]. Zur Strukturanalyse^[5] wurde ein nur wenig verbogener Kristall mit den Abmessungen $0.2 \times 0.07 \times 0.01$ mm³ herangezogen. Verwachsungen und Verbiegungen sind bei diesem schichtartig aufgebauten Kristallmaterial besonders ausgeprägt und verhinderten bisher eine erfolgreiche Strukturbestimmung.

Nach einer Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1) enthält 1 ebene Tellur-Doppelschichten, die aus parallel zur c-Achse angeordneten Te₂-Einheiten gebildet werden. Die Te-Atome erhalten dadurch in den Doppelschichten eine verzerrt tetragonal-pyramidale (1+4)-Koordination mit einem kurzen (d_1) und vier längeren Abständen (d_2). In der trigonalen Elementstruktur^[6] liegt dagegen eine verzerrt oktaedrische (2+4)-Koordination vor. Die Bindungslänge d_1 (Te-Te) ist mit 2.713(7) Å deutlich kürzer als die in der trigonalen Elementstruktur ($d_1 = 2.835(2)$ Å)^[6] und nur wenig länger als die Te-Te-Bindungslänge in Te₃Cl₂ (2.67 Å)^[7]. Für diese Bindung wird partieller Doppelbindungscharakter angegeben. Es ist anzunehmen, daß die Te₂-Einheiten in der hier beschriebenen Verbindung durch Resonanz ($\text{:Te}-\text{Te} \leftrightarrow \text{Te}=\text{Te} \leftrightarrow \text{Te}-\text{Te}:)$ stabilisiert werden. Die Abstände d_2 zwischen benachbarten Te₂-Einheiten innerhalb einer Doppelschicht betragen 3.323(1) Å und sind damit ebenfalls kürzer als die intermolekularen Abstände d_2 zwischen den Ketten der trigonalen Elementstruktur (3.495(4) Å)^[6]. Das Verhältnis $d_2:d_1$ in der Tellurdoppelschicht ist mit 1.225 deutlich von 1.0 verschieden, so daß dem sich auf den ersten Blick anbietenden Vergleich mit einem (tetragonal verzerrten) zweidimensionalen Ausschnitt aus der kubisch-primitiven α -Po-Struktur untergeordnete Bedeutung beizumessen ist.

[*] Prof. Dr. R. Kniep, H.-J. Beister
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Zwischen den Tellur-Doppelschichten befinden sich I₂-Moleküle (I—I 2.866(12) Å), die über intermolekulare Kontakte (I···I 3.324(14) und 3.841(16) Å) zu monomolekularen ebenen Schichten angeordnet sind. Der kürzeste Zwischenschichtabstand I···Te beträgt 3.812(9) Å. Die Orientierung der Iodmoleküle innerhalb der Schichten entspricht der Anordnung der Moleküle in den (100)-Ebenen der Elementstruktur^[7]; hier ist allerdings die Bindung im I₂-Molekül mit 2.715 Å kürzer, während die intermolekularen Kontakte mit 3.496 und 3.972 Å länger sind.

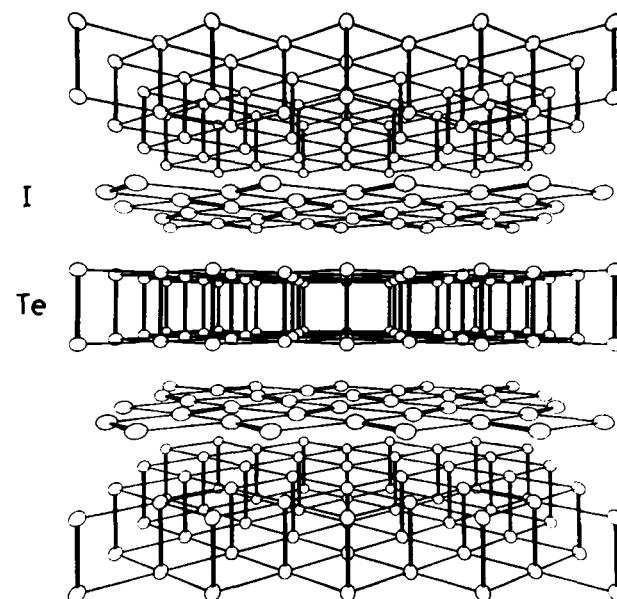


Abb. 1. Perspektivische Darstellung der Schichtenabfolge ([001]) in 1. Te₂-Paare und I₂-Moleküle sind durch stärkere Striche hervorgehoben.

1 ist als Tellurintercalat $\frac{1}{2}(\text{Te}_2)_2(\text{I}_2)$ zu beschreiben, in dem eine als eigenständige Phase bisher nicht bekannte Tellurmodifikation von elementarem Iod intercaliert wird. Erste Versuche, durch thermischen Abbau der Verbindung eine neue metastabile Elementmodifikation (wie z. B. im Falle von *allo*-Germanium^[8]) in Substanz zu erhalten, waren bisher nicht erfolgreich, sondern führten jeweils zur stabilen trigonalen^[6] Modifikation von Tellur.

Der von uns untersuchte Kristall wies eine Besetzung der Iodschichten von nur 88% auf. Dieser Befund kann sowohl auf Leerstellen innerhalb der Iodschichten, als auch auf partiellen Ersatz der Iodmoleküle durch Iodwasserstoff aus der hydrothermalen Lösung zurückzuführen sein; beim thermischen Abbau von 1 ist auch die Freisetzung von HI massenspektrometrisch nachzuweisen^[9].

Die thermische Zersetzung von 1 beginnt bei ca. 100°C unter vornehmlicher Abspaltung von I₂ und Bildung kleiner isometrischer Kristalle von trigonalem Tellur an den Schichtenden der Intercalationsverbindung. Mit steigender Temperatur (bis ca. 150°C) wird zunehmend TeI₂^[10] in die Gasphase abgegeben, welches im Sinne einer chemischen Transportreaktion $(\text{TeI}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{Te}_{(l)} + \text{I}_{2(g)})^{[10]}$ ebenfalls zur Bildung trigonaler Tellurkristalle führt; unter diesen Bedingungen wachsen die Kristalle mit nadeligem Habitus parallel aus den Schichten der Intercalationsverbindung heraus.

Massenspektrometrisch ist nachgewiesen worden, daß bei Behandlung der Kristalle von 1 mit Methanol LÖ-

sungsmittelmoleküle in den Strukturverband eingelagert werden.

Eingegangen am 28. November 1984,
in veränderter Fassung am 13. Februar 1985 [Z 1093]

- [1] R. Kniep, A. Rabenau, *Top. Curr. Chem.* **111** (1983) 147.
- [2] Die gleiche Zusammensetzung weisen auch die bereits bekannten Subhalogenide Te_2X ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [1] auf.
- [3] A. Rabenau in P. Hartmann: *Crystal Growth – an Introduction*, North-Holland, Amsterdam 1973, S. 198.
- [4] Zuchbedingungen: Quarzampulle ca. 14 cm^3 ; 1.5 g einer 1:1-Mischung aus GeTe und Te; 60% Füllungsgrad mit 67proz. HI; Temperaturgradient 170–160°C ca. 18 h; Abkühlzeit ca. 12 h; Reaktionsprodukte: GeI_4 , Te, $(\text{Te}_2)_2(\text{I}_2)$; Ausbeute an Intercalatverbindung ca. 50 mg; Germanium ist im Intercalat nicht nachzuweisen; die Synthese gelingt auch bei Gegenwart von Arsen; ohne diese „Fremdelemente“ wird die Verbindung nicht gebildet; auffallend ist der relativ hohe Wasserstoffpartialdruck in den Ampullen nach Beendigung der Hydrothermalexperimente.
- [5] Kristallographische Angaben 1: 157 (103) Reflexe (Syntex P2₁, MoK_α); $R = 0.079$; Cmmm; $a = 4.464(4)$, $b = 4.924(5)$, $c = 9.037(16) \text{ Å}$; $Z = 1$; $\rho_v = 6.39 \text{ g/cm}^3$ (vollständige Besetzung der Iodpositionen); 6.13 g/cm^3 bei der beobachteten Besetzung von 88%. In der Raumgruppe Cmmm sind für jedes Iodatom zwei sich gegenseitig ausschließende Lagen vorhanden, die alternativ zu besetzen sind. Die im Text und in Abbildung 1 gewählte geordnete Beschreibung der Iodschichten geht von der Besetzung jeweils nur einer dieser Lagen aus. Diese röntgenographisch festgestellte Fehlordnung kann z. B. auf wechselnde Orientierung der Iodmoleküle in aufeinanderfolgenden Schichten zurückzuführen sein. Photographic sind Überstrukturreflexe auch bei längeren Belichtungszeiten nicht beobachtet worden. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerorschung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51279, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] P. Cherin, P. Unger, *Acta Crystallogr.* **23** (1967) 670.
- [7] F. van Bolhuis, P. B. Koster, T. Migchelsen, *Acta Crystallogr.* **23** (1967) 90.
- [8] A. Grützner, R. Nesper, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* **94** (1982) 933; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 912.
- [9] HI-Anteil ca. 5%. Es ist zu berücksichtigen, daß die Messung an einer aus mehreren Kristallen bestehenden Probe durchgeführt wurde.
- [10] J. Burmeister, *Mater. Res. Bull.* **6** (1971) 219.

Synthese von $[(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\eta^2-\text{CH}_2\text{O})]$: Ein Formaldehyd-Komplex des Molybdäns**

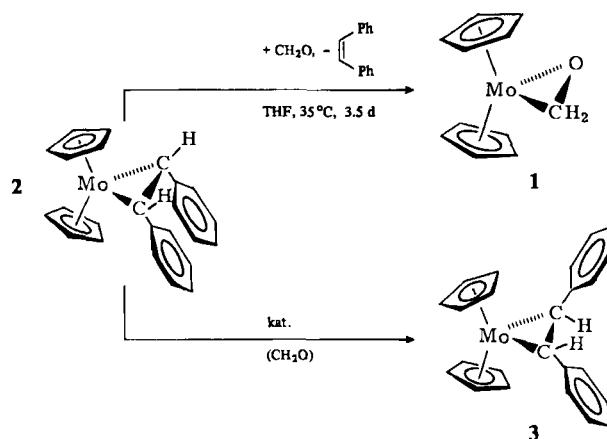
Von Gerhard E. Herberich* und Jun Okuda

Professor F. Gordon A. Stone zum 60. Geburtstag gewidmet

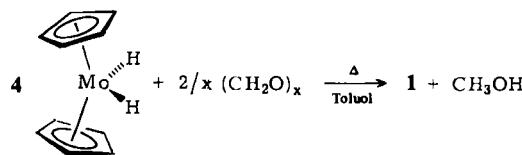
Organometall-Komplexe mit Formaldehyd-Liganden beanspruchen erhebliches Interesse als Modellsubstanzen für Zwischenstufen der homogenen CO-Reduktion^[1]. Für die Untersuchung der Formaldehyd-Koordination an unterschiedlichen Metallzentren, jedoch vergleichbarer Ligandenumgebung, eignen sich die sterisch kompakten und elektronisch flexiblen Metallocen-Fragmente $\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, „früher“ Übergangsmetalle. Während Vanadocen mit Paraformaldehyd unter Addition einer CH_2O -Einheit zu einem einkernigen Formaldehyd-Komplex reagiert^[1b], liefern Zirconocenhydride bei Einwirkung von CO zweikernige Derivate mit verbrückendem CH_2O -Liganden^[1c]. Wir berichten hier über den Molybdänocen-Formaldehyd-Komplex **1**^[2].

Der substitutionslabile Molybdänocen-Komplex **2**^[3] reagiert mit Formaldehyd oder mit Paraformaldehyd in

Tetrahydrofuran (THF) zum Formaldehyd-Komplex **1**; gleichzeitig entsteht durch katalytische Isomerisierung aus dem (*Z*)-Stilben-Komplex **1** der substitutionsinerte (*E*)-Stilben-Komplex **3**^[4].



Die Umsetzung von Molybdänocendihydrid **4** mit Paraformaldehyd zu **1** ist bequemer, ergiebiger und praktisch ohne Nebenreaktion^[5,6]. Im Gegensatz zur oben erwähnten Carbonylierung der Zirconocenhydride führt die Carbonylierung von **4** nicht zu einem Formaldehyd-Komplex^[7].



Die spektroskopischen Daten von **1** sprechen für eine „Metallaoxiran“-Struktur mit η^2 -koordiniertem Formaldehyd. Die NMR-Signale der H- und C-Atome der CH_2O -Einheit sind gegenüber denen von freiem CH_2O erheblich hochfeldverschoben ($\Delta\delta^{(1)\text{H}}$: 6.57 ppm; $\Delta\delta^{(13)\text{C}}$: 149.2 ppm), was mit einer ausgeprägten Rückbindung vom Metallzentrum zum π^* -Acceptororbital des „Oxaethens“ erklärt werden kann. Mit dieser Bindungsvorstellung steht auch die drastische Frequenzverschiebung der ν_{CO} -Absorption des Formaldehyds im Einklang. Im IR-Spektrum von **1** beobachtet man neben dem charakteristischen Bandenmuster des $\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ -Fragments eine intensive Bande bei 1155 cm^{-1} für die C–O-Bindung^[8]. Da die gleiche Bande für $[\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CH}_2\text{O})]$ bei 1160 cm^{-1} auftritt^[1b], ist die Rückbindung in beiden Verbindungen offenbar ähnlich stark.

Eingegangen am 7. Dezember 1984 [Z 1104]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] a) W. E. Buhro, A. T. Patton, C. E. Strouse, J. A. Gladysz, F. B. McCormick, M. C. Etter, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 1056, zit. Lit.; b) S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *ibid.* **104** (1982) 2019; c) *ibid.* **105** (1983) 1690; K. Kropp, V. Skibbe, G. Erker, C. Krüger, *ibid.* **105** (1983) 3353.
- [2] C. Floriani et al. (Pisa, Italien) haben **1** auf unabhängigem Weg erhalten und durch eine Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert; C. Floriani, persönliche Mitteilung.
- [3] G. E. Herberich, J. Okuda, *Chem. Ber.* **117** (1984) 3112.
- [4] J. Okuda, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1984; die chromatographische Aufarbeitung liefert 1 mit 28% Ausbeute.
- [5] Arbeitsvorschrift: Eine Lösung von 450 mg (1.97 mmol) **4** in 10 mL Toluol wird mit 600 mg (20 mmol) Paraformaldehyd versetzt und die Suspension 2 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Solvens chromatographiert man den Rückstand an einer mit Al_2O_3 gefüllten Säule (7% H_2O ; $l = 20$ cm).

[*] Prof. Dr. G. E. Herberich, Dr. J. Okuda [†]

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Professor-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

[*] Neue Anschrift: Department of Chemistry
Massachusetts Institute of Technology
Cambridge, MA 02139 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.